



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

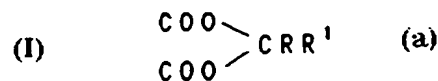
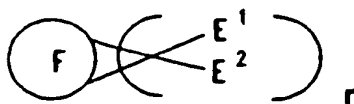
<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 69/616, C07F 9/40, C07D 319/06, C07C 57/26, 69/738, 49/792, 205/57, C07D 317/24, 273/01, C07C 205/43, 49/83, 59/86, 69/007, 235/78, 275/24</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/25424</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. November 1994 (10.11.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01079</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 7. April 1994 (07.04.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 13 481.5 24. April 1993 (24.04.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BINGEL, Carsten [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 4, D-65929 Frankfurt (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	

(54) Title: FULLERENE DERIVATIVES, METHODS OF PREPARING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: FULLERENDERIVATE, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

Described are fullerene derivatives of the formula (I) in which the symbols are as defined as follows: F is a fullerene unit of the formula $C_{(20+2m)}$ in which $m = 20, 25, 28$ or 29 ; E^1 and E^2 , when they are the same or different, are $COOH$, $COOR$, $CONRR^1$, CHO , COR , CN , $P(O)(OR)_2$ or SO_2R , R and R^1 being straight-chain or branched-chain C_1 to C_{20} aliphatic groups, optionally substituted one time or several times with the same or different substituents, in which up to every third CH_2 unit may be replaced by O or NR^4 , R^4 being C_1 to C_{20} alkyl or benzyl, or a benzyl or phenyl group optionally substituted by 1 to 5 substituents selected from the group R , OH , OR , $COOR$, $OCOR$, SO_3H , SO_2Cl , F , Cl , Br , NO_2 and CN , or when they are the same the unit (a) or, when they are different from each other, COR , R or H , when they are different from each other, or COR/R or $F/Cl/Br$, R being as defined above, or, when they are different from each other, NO_2 , R^3 or H , R^3 being an aliphatic C_1 to C_{20} group which may optionally have one or more substituents; n is a number from 1 to $10 + m$, where $m = 20, 25, 28$ or 29 .



(57) Zusammenfassung

Fullerenderivate der Formel (I), wobei die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben: F: ein Fullerenrest der Formel $C_{(20+2m)}$ mit $m = 20, 25, 28, 29$; E^1 , E^2 : gleich oder verschieden $COOH$, $COOR$, $CONRR^1$, CHO , COR , CN , $P(O)(OR)_2$ und SO_2R , wobei R , R^1 einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest (C_1 bis C_{20}) darstellen, in dem bis zu jede dritte CH_2 -Einheit durch O oder NR^4 ersetzt sein kann, mit $R^4 = (C_1-C_{20})$ -Alkyl oder Benzyl, oder einen Benzylrest oder Phenylrest bedeuten, die gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten R , OH , OR , $COOR$, $OCOR$, SO_3H , SO_2Cl , F , Cl , Br , NO_2 und CN substituiert sein können, oder gleich (a), oder verschieden voneinander COR , R oder H , oder verschieden voneinander COR/R oder $F/Cl/Br$, wobei R die obengenannte Bedeutung hat, oder verschieden voneinander NO_2 , R^3 oder H , wobei R^3 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten aliphatischen Rest (C_1 bis C_{20}) darstellt; n : eine natürliche Zahl von 1 bis $10 + m$ mit $m = 20, 25, 28, 29$, bedeutet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

BESCHREIBUNG

Fullerenderivate, Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung

Fullerene sind käfigförmige Kohlenstoffallotrope der allgemeinen Formel (C_{20+2m}) (mit m = natürliche Zahl). Sie enthalten zwölf Fünf- sowie beliebig viele, mindestens aber zwei Sechsringe aus Kohlenstoffatomen.

Obwohl diese Verbindungsklasse erst 1985 von Kroto und Smalley nachgewiesen (Nature, 1985, 318, 162) wurde und Krätschmer und Huffman erst 1990 über die Darstellung makroskopischer Mengen an C_{60} berichteten (Nature 1990, 347, 354), sind solche Verbindungen sehr schnell auf ein breites Interesse gestoßen und wurden innerhalb kürzester Zeit Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten (siehe z.B. G.S. Hammond, V.J. Kuck (Editors), Fullerenes, American Chemical Society, Washington DC 1992 and Accounts of Chemical Research, Märzausgabe 1992).

Da man ein hohes Potential dieser Stoffklasse, beispielsweise im Bereich der Optoelektronik und Wirkstoffforschung erwartet, wurden bereits Anstrengungen zur Derivatisierung, insbesondere von C_{60} , unternommen (siehe z.B. H. Schwarz, Angew. Chem. 1992, 104, 301 und F. Wudl et al. in G.S. Hammond, V.J. Kuck (Editors), Fullerenes, American Chemical Society, Washington DC 1992 und Accounts of Chemical Research, Märzausgabe 1992).

In einigen Derivatisierungsversuchen gelang es, definierte Produkte zu isolieren. Beispiele hierfür sind die Umsetzungen von Fullerenen in 1.3 dipolaren Cycloadditionen mit Diazoverbindungen (z.B. F. Wudl et al., Acc. Chem. Res. 1992, 25, 157) sowie in [2 + 1] Carbenadditionen mit nucleophilen Glycosylidencarbenen (z.B. A. Vasella et al., Angew. Chem. 1992, 104, 1383).

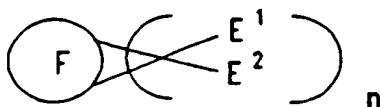
Weitere Beispiele sind die Addition von Nucleophilen, wie z.B. Lithium- und Magnesiumorganylen (z.B. A. Hirsch et al., Angew. Chem. 1992, 104, 808).

Wünschenswert war es, Fullerenderivate zu synthetisieren, die Strukturinheiten mit solchen funktionellen Gruppen enthalten, die bekanntermaßen Anwendung im Bereich der Wirkstoffforschung finden, sich auch zum Aufbau neuer polymerer Materialien nutzen lassen und die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Löslichkeit oder Polarität der Fullerenderivate, verbessern.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß sich 1,3-Dicarbonylverbindungen wie Malonester und β -Ketoester bei der Synthese von Wirkstoffen bewährt haben (z.B. Organikum 16, beab. Aufl. 1986, S. 393, 413, 414).

Die Verknüpfung von C-H-aciden Verbindungen, wie z.B. Malonestern oder β -Ketoestern mit aktivierten Olefinen ist als Michael-Addition bekannt (z.B. Organikum, 16., beab. Aufl. 1986, S. 507). Es wurde nun gefunden, daß sich wohldefinierte Fullerenderivate erhalten lassen, indem Fullerene beispielsweise mit den Anionen von 2-Halocarbonylverbindungen umgesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Fullerenderivat der Formel I,



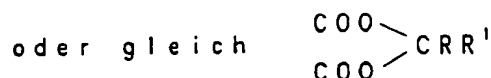
in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

F: ein Fullerenrest der Formel $C_{(20+2m)}$ mit $m = 20, 25, 28, 29$;

E^1, E^2 : gleich oder verschieden COOH, COOR, CONRR¹, CHO, COR, CN,

P(O)(OR)₂ und SO₂R, wobei R, R¹ einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest (C₁ bis C₂₀) darstellen, in dem bis zu jede dritte CH₂-Einheit durch O oder NR⁴ ersetzt sein kann, mit R⁴ = (C₁-C₂₀)-Alkyl oder Benzyl, oder einen Benzylrest oder Phenylrest bedeuten, die gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten R, OH, OR, COOR, OCOR,

SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und CN substituiert sein können



oder verschieden voneinander COR, R, oder H,

oder verschieden voneinander COR/R oder F/Cl/Br, wobei R die obengenannte Bedeutung hat,

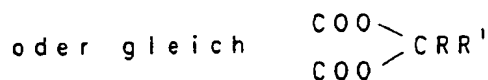
oder verschieden voneinander NO₂, R³ oder H, wobei R³ einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten aliphatischen Rest (C₁ bis C₂₀) darstellt;

n: eine natürliche Zahl von 1 bis 10 + m mit m = 20, 25, 28, 29.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

F: ein Fullerenrest der Formel C_(20+2m) mit m = 20, 25, 28, 29,

E¹, E²: gleich oder verschieden COOR, COR, P(O)(OR)₂, COOH, CN, wobei R einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest (C₁ bis C₂₀) darstellt, in dem bis zu jede dritte CH₂-Einheit durch O oder NR⁴ ersetzt sein kann, mit R⁴ = (C₁-C₂₀)-Alkyl oder Benzyl, oder einen Benzylrest oder Phenylrest bedeutet, die gegebenenfalls durch 1 bis 3 Substituenten R, OH, OR, COOR, OCOR, SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und CN substituiert sein können,



oder verschieden voneinander COR, R oder H,

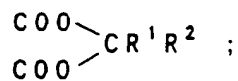
oder verschieden voneinander COR/R oder F/Cl/Br,

n: eine natürliche Zahl von 1-12.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der die Symbole und

Indices die folgende Bedeutung haben:

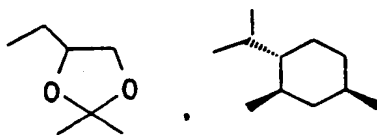
F : C₆₀, C₇₀
 E1 / E2: CO₂R¹ / CO₂R² ;
 CO₂R¹ / COR² ;
 CO₂R¹ / CN ;
 COAr / R¹ oder H;
 COAr / R¹ oder Cl;



COR¹ / COR²;
 P(O)(OR¹)₂ / P(O)(OR²)₂;
 COOH / COOH;

wobei R¹ und R², gleich oder verschieden, einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten Alkylrest (C₁ bis C₂₀) darstellen, in dem bis zu jede dritte CH₂-Einheit durch O oder NR⁴ ersetzt sein kann, mit R⁴ = (C₁-C₂₀)-Alkyl oder Benzyl, oder einen Benzylrest oder Phenylrest bedeutet, die gegebenenfalls durch 1 bis 3 Substituenten OH, OMe, CO₂R¹, OOCR¹, SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und CN substituiert sein können, und Ar einen Phenylrest darstellt, der ebenfalls durch 1 bis 3 Substituenten OH, OMe, Me, CO₂R¹, OCOR¹, SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und CN substituiert sein kann oder durch einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder zweifach gleich oder verschieden durch COOR⁵, CONHR⁵, CONR₂⁵, CONH₂, CONR⁶, COOH, OH oder OCOR⁵, COOAr, COOCH₂Ar substituierten aliphatischen Rest (C₁-C₂₀), vorzugsweise C₁-C₁₀, substituiert sein kann

5

mit $R^5 =$ 

C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxy- $(C_1$ - $C_6)$ -Alkyl, Carboxy $(C_1$ - $C_6)$ -alkyl oder $(C_1$ - $C_3)$ -Alkylcarboxyl $(C_1$ - $C_6)$ -alkyl;

$R^6 = C_{11}$ - C_{17} -Alkylen, in dem bis zu jede 3. CH_2 -Einheit durch O ersetzt sein kann, das gemeinsam mit dem Amidstickstoff einen C_{12} - C_{18} Ring bildet,

und Ar wie oben definiert;

n : eine natürliche Zahl von 1-6 bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

F : C_{60} , C_{70}
 E^1 / E^2 : $CO_2Alkyl^1 / CO_2Alkyl^1$;
 $CO_2Alkyl^1 / COAlkyl^2$;
 $COAr / Ar$;
 $COAr / Alkyl^1$;
 $COAr / H$

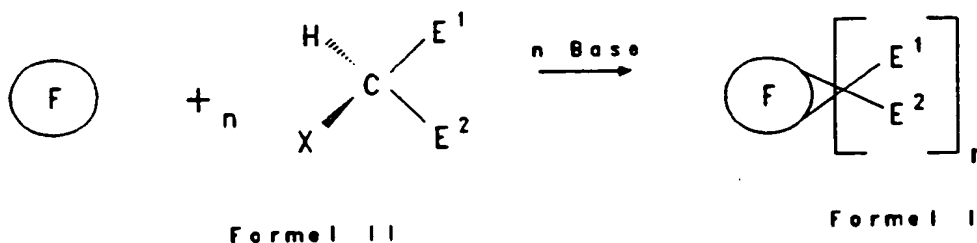
wobei $Alkyl^1$, $Alkyl^2$ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen darstellt, in dem bis zu jede dritte CH_2 -Einheit durch O ersetzt sein kann, und Ar eine Phenylgruppe bedeutet, die durch einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder zweifach gleich oder verschieden durch $COOR^5$, $CONHR^5$, $CONR_2^5$, $CONR^6$, $COOH$, OH oder $OCOR^5$ substituierten aliphatischen Rest (C_1 - C_6) substituiert sein kann, worin R^5 und R^6 die obengenannte Bedeutung haben,

n : 1 oder 2.

Der geradkettige oder verzweigte aliphatische Rest (C_1 - C_{20}) R , R^1 kann zum Beispiel, vorzugsweise ein- oder zweifach, gleich oder verschieden durch OH , $COOH$, $COOAr$, $CONR^5$, $CONR^6$, $OCOR^5$, $COOCH_2Ar$, $CONHCH_2Ar$, $CONHAr$, $CONHR^5$, $COOR^5$, Halogen, $CONH_2$, $COCH_2Ar$, $COAr$, $CO(C_1-C_6)$ -Alkyl oder CHO substituiert sein, worin Ar , R^5 und R^6 die obengenannte Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I werden beispielsweise durch Cyclopropanierung von Fulleren mit einer α -Halo-CH-aciden Verbindung in Gegenwart einer geeigneten Base dargestellt (z.B. L.L. McCoy, J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, 6568) oder durch Umsetzung geeignet funktionalisierter cyclopropanierter Fullerenderivate nach bekannten Methoden, wobei zu beachten ist, daß die eingesetzten Reagenzien nicht mit dem elektrophilen Fullerenrest reagieren.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist das folgende allgemeine Verfahren zur Herstellung von Fullerenderivaten der Formel I



in dem

F einen Fullerenrest der Formel $C_{(20+2m)}$ mit $m = 20, 25, 28, 29$,
 E^1 und E^2 gleich oder verschieden $COOH$, $COOR$, $CONRR^1$, CHO , COR , CN ,
 $P(O)(OR)_2$ oder SO_2R , wobei R , R^1 einen geradkettigen oder verzweigten,
 gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten
 aliphatischen Rest (C_1 bis C_{20}) darstellt, in dem bis zu jede dritte CH_2 -

Einheit durch O oder NR^4 ersetzt sein kann, mit $\text{R}^4 = (\text{C}_1\text{-C}_{20})\text{-Alkyl}$ oder Benzyl, oder einen Benzylrest oder Phenylrest bedeutet, gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten R, OH, OR, COOR, OCOR, SO_3H , SO_2Cl , F, Cl, Br, NO_2 und CN substituiert sein können,



oder verschieden voneinander COR, R oder H,

oder verschieden voneinander COR/R oder F/Cl/Br,

oder verschieden voneinander NO_2 , R^3 oder H, wobei R^3 ein gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter aliphatischer Rest (C_1 bis C_{20}) sein kann,

X -Cl, -Br, -I, - OSO_2Ar , OSO_2CF_3 , $\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$

Base: Alkalimetallhydride, Alkalimetallhydroxide, Alkoholate, Amide, Amine, Guanidine

n eine natürliche Zahl von 1 bis $10+m$ mit $m = 20, 25, 28, 29$ bedeutet.

Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, bei dem ein Fulleren der allgemeinen Formel $\text{C}_{(20+2m)}$ ($m = 20, 25, 28, 29$) in einem aprotischen organischen Lösungsmittel wie Toluol, Chlorbenzol, Benzol, CH_2Cl_2 mit Verbindungen der Formel II in Gegenwart geeigneter Basen in einem Temperaturbereich von -78°C bis 180°C , vorzugsweise 0 bis 110°C und in geeigneten Fällen bei Raumtemperatur ($20\text{-}30^\circ\text{C}$) umgesetzt wird.

Die Wahl der Base richtet sich nach dem pKa-Wert und der Empfindlichkeit der C-H aciden Verbindung gegenüber der eingesetzten Base.

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel I mit $n = 1$ wird bei annähernder Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -78°C bis $+50^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt bei 0°C bis 50°C gearbeitet. Ein hoher Substitutionsgrad und damit ein großer Wert für n

wird erreicht, indem überschüssige CH-acide Verbindung der Formel II und hinreichende Menge an Base eingesetzt und zur Reaktionsbeschleunigung gegebenenfalls auf über 100°C erhitzt wird.

Die nach dem erfinderischen Verfahren erhältlichen Verbindungen der Formel I lassen sich aber auch durch Folgereaktionen wohldefiniert herstellen in dem zum Beispiel ein Ester der Formel I zur entsprechenden Säure der Formel I verseift wird oder ein Alkohol der Formel I mit einer Säure zu einem Ester der Formel I umgesetzt wird oder ein Ester der Formel I mit einem Amin zu dem entsprechenden Amid der Formel I umgesetzt wird.

Als Fullerene werden bevorzugt reines C₆₀ und/oder C₇₀ eingesetzt aber auch Rohfullerene, die ein Gemisch aus C₆₀ und C₇₀ als Hauptkomponenten enthalten. Es können aber auch alle anderen denkbaren Fullerene bzw. Fullerenderivate eingesetzt werden.

Die Fullerene können durch Herstellung von Fullerenruß im Lichtbogenverfahren mit anschließender Extraktion mit einem unpolaren organischen Lösungsmittel (Rohfulleren), wie z.B. in WO 92/09279 beschrieben, gewonnen werden. Die weitere Feinauftrennung kann säulenchromatographisch erfolgen.

Die eingesetzten Fullerene sind zum Teil auch Handelsprodukte.

Als Cyclopropanierungsreagenzien können einerseits käufliche α -Halo-CH-acide Verbindungen eingesetzt werden oder man erhält die verwendeten Verbindungen der Formel II nach dem Chemiker bekannten Verfahren, wie der Halogenierung von CH-aciden Verbindungen oder beispielsweise der Friedel-Crafts-Acylierung von substituierten Aromaten mit Bromacetylhalogeniden. Ester- und Amidfunktionen werden aus den gewünschten Carbonsäuren und Alkoholen bzw. Aminen nach bekannten Verfahren erhalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I finden beispielsweise Anwendung in optoelektronischen Bauelementen.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert.

Abkürzungsverzeichnis

CDCl ₃	:	Deuterotrichlormethan
CD ₂ Cl ₂	:	Dideuterodichlormethan
CS ₂	:	Schwefelkohlenstoff
DBU	:	1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en
DMAP	:	4-Dimethylaminopyridin
d	:	Duplett (NMR) oder Tag(e) (Zeitangabe)
Et ₂ O	:	Diethylether
HPLC	:	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
h	:	Stunden
MS (FAB)	:	Massenspektroskopie (Fast-Atom-Bombardment)
m	:	medium (IR) oder Multiplett (NMR)
NaH	:	Natriumhydrid
q oder quart	:	Quartett (NMR)
quint	:	Quintett (NMR)
R _f	:	Ratio of Fronts in der Dünnschichtchromatographie
S	:	Singulett (NMR) oder strong (IR)
SiO ₂	:	Kieselgel für chromatographische Zwecke
t	:	Triplett (NMR)
w	:	weak (IR)

Beispiel 1

In einem 250 ml Stickstoffkolben wurden 435 mg (0.60 mmol) C_{60} in 200 ml Toluol gelöst. Es wurden 0.144 g (6.0 mmol) NaH zugegeben und 0.216 g (0.90 mmol) Brommalonsäurediethylester hinzugefügt. Die Suspension wurde 6.5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 8 Tropfen 1 molarer H_2SO_4 -Lösung gequetscht, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach HPLC wurden 65 % des eingesetzten C_{60} umgesetzt. Nach Chromatographie über Kieselgel (0.063 - 0.2 mm) mit Toluol/Hexan 1:1 und Toluol wurde



in mikrokristalliner Form erhalten (0.238 g, 45 %).

$R_f(SiO_2; \text{Toluol}) = 0.50$

MS(FAB) : 878 (M^+)

IR (auf KBr): $\nu [cm^{-1}] = 2979(w), 1745(C=O), 1428(C_{60}), 1295(m), 1266(m), 1234(s), 1206(m), 1186(C_{60}), 1095(m), 1061(w).$

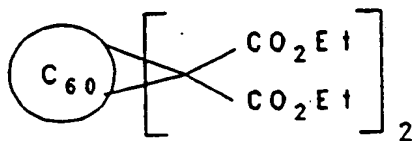
1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.57 (q, J = 7.13 \text{ Hz}, 4H), 1.49 (t, J = 7.13 \text{ Hz}, 6H).$

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 163.55, 145.35, 145.26, 145.20, 145.18, 144.88, 144.69, 144.67, 144.60, 143.88, 143.08, 143.01, 142.99, 142.21, 141.92, 140.94, 139.03, 71.64, 63.37, 52.26, 14.22.$

Analyse	ber. für $C_{67}H_{10}O_4$:	C: 91.6 %	H: 1.1 %
	gef.	C: 92.4 %	H: 1.4 %

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurde bei der Umsetzung von 0.7 g (0.98 mmol) C_{60} , 0.29 g (1.2 mmol) Brommalonsäurediethylester und 0.23 g (9.6 mmol) NaH nach Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel (0.063-0.2 mm) neben 0.33 g (39 %) Monoaddukt auch noch



isoliert (0.048 g, 4.7 %). Laut DC mehr als 1 Isomer

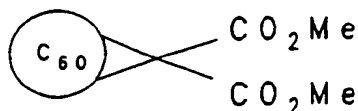
$R_f(\text{SiO}_2; \text{Toluol}) = 0.19 \text{ bis } 0.24$

MS(FAB) : 1036 (M^+)

Beispiel 3

Unter Schutzgas wurden 471 mg (0.654 mmol) C_{60} in 200 ml Toluol mit 207 mg (0.981 mmol) Brommalonsäuredimethylester und 125 mg (0.821 mmol) DBU versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und die Lösung auf 60 ml Volumen eingeeengt.

Laut HPLC wurden 69 % C_{60} umgesetzt. Nach Chromatographie an SiO_2 (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan 1:1, 2:1 und 3:1 wurde



in mikrokristalliner Form erhalten (249.3 mg, 44 %) und daneben 114 mg (24 %) C_{60} zurückgewonnen.

$R_f(\text{SiO}_2; \text{Toluol}) = 0.37 (\text{Toluol})$

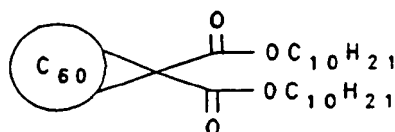
MS(FAB): 850 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): $\delta = 4.06$ (s).

Beispiel 4

Analog zu Beispiel 3 wurden 0.137 g (0.190 mmol) C_{60} in 58 ml Toluol mit 88 mg (0.19 mmol) Brommalonsäuredidecylester und 29 mg (0.19 mmol) DBU

umgesetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Laut HPLC wurden 75 % C_{60} umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde völlig eingeeengt, der Rückstand mit Diethylether extrahiert (3 x 10 ml), die Etherlösung durch Kieselgel filtriert und nach Entfernen des Ethers an SiO_2 (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan 1:1 und 2:1 chromatographiert.



wurde als braunes zähes Öl gewonnen (66 mg, 31 %).

$R_f(SiO_2; \text{Toluol/i-Hexan } 1:1) = 0.4$

MS(FAB): 1102 (M^+).

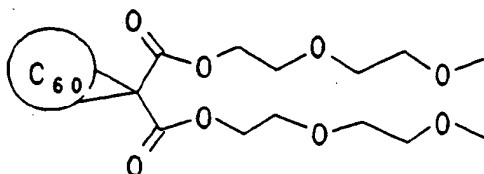
1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.47$ (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.26 (m, 24H), 0.82 (t, $J = 6.0$ Hz, 6H).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 163.65, 145.39, 145.24, 145.17, 145.16, 144.86, 144.67, 144.65, 144.59, 143.87, 143.06, 143.00, 142.97, 142.19, 141.90, 140.93, 138.99, 71.70, 67.46, 52.47, 31.88, 29.61, 29.56, 29.33, 29.24, 28.61, 25.99, 22.68, 14.12$

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 3 wurden 943 mg (1.31 mmol) C_{60} in 400 ml Toluol mit 506 mg (1.31 mmol) Brommalonsäuredi-(2-(2-Methoxyethoxy)-ethyl)ester und 199 mg (1.31 mmol) DBU umgesetzt. Nach 18 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz filtriert und an 50 g Kieselgel (0.063-0.2 mm) chromatographiert. C_{60} wurde mit Toluol eluiert und das Monoadditionsprodukt mit 800 ml Toluol/Diethylether 1:1 eluiert. Es wurden 504 mg (37 % bezogen auf eingesetztes C_{60}) Monoadditionsprodukt

13



erhalten.

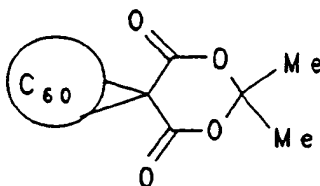
$R_f(\text{SiO}_2; \text{Toluol}/\text{Et}_2\text{O } 1:1) = 0.21$

MS(FAB): 1026 (M^+ , 40 %), 720 (100 %)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.64$ (m, 4H), 3.87 (m, 4H), 3.67 (m, 4H), 3.53 (m, 4H), 3.36 (s, 6H).

Beispiel 6

Analog zu Beispiel 3 wurden 236 mg (0.33 mmol) C_{60} in 100 ml Toluol mit 50 mg (0.33 mmol) DBU und einer Lösung von 74 mg (0.33 mmol) 2,2-Dimethyl-5-bromo-4,6-diketo-1,3-dioxan in 2 ml Methylenchlorid umgesetzt. Nach 18 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz filtriert, auf das halbe Volumen eingengt und am 100 g Kieselgel (0.063-0.2 mm) chromatographiert. Mit 300 ml Toluol/*i*-Hexan 1:1 wurde C_{60} mit 350 ml Toluol das Monoadditionsprodukt eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das mikrokristalline schwarze Monoadditionsprodukt mit Pentan und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 60.2 mg (21 %) erhalten.



erhalten.

$R_f(\text{SiO}_2; \text{Toluol}) = 0.40$

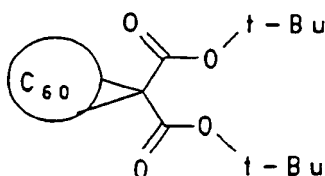
MS(FAB): 892 (M^\ominus , 20 %), 804 (M^\ominus -Aceton, 25 %), 760 (M^\ominus -Aceton- CO_2 , 55 %), 720 (100 %).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ : 2.18 (s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_2): δ = 160.11(C=O), 145.90, 145.66, 145.62(2C), 145.42, 145.15, 145.01(2C), 145.00, 144.40, 143.82, 143.57(2C), 143.50, 143.44, 142.64, 141.89, 141.75, 141.36, 106.34, 71.69, 44.74, 28.33

Beispiel 7

Analog zu Beispiel 3 wurden 123 mg (0.17 mmol) C_{60} in 50 ml Toluol mit 51 mg (0.17 mmol) Brommalonsäuredi-tert.-butyl-ester und 26 mg (0.17 mmol) DBU umgesetzt. Nach 4 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz filtriert, auf ein Volumen von 20 ml eingeeengt und an 50 g Kieselgel (0.063-0.2 mm) chromatographiert. Mit dem Laufmittelgemisch Toluol/i-Hexan 1:1.5 wurde C_{60} und das Monoadditionsprodukt eluiert und von den Mehrfachadditionsprodukten abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, wobei nur geringe Mengen C_{60} neben dem Monoadditionsprodukt extrahiert wurden, und die Methylenchloridlösung wurde auf 5 ml eingeeengt. Die chromatographische Trennung an 80 g Kieselgel (0.063-0.2mm) mit Toluol/i-Hexan 1:2 und Toluol ergab nach Waschen mit Pentan und Diethylether und Trocknen im Vakuum 60 mg (37 %) Monoadditionaddukt.



$R_f(\text{SiO}_2; \text{Toluol}) = 0.58$

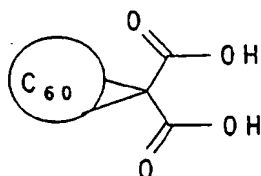
MS(FAB): 934 (M^\ominus , 75 %), 734 (90 %), 720 (100 %).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 1.68 (s)

Beispiel 8

In einem 100 ml Zweihalskolben wurden unter Argonatmosphäre 50 mg (0.054 mmol) Bis-(t-butoxycarbonyl)-methano-fulleren aus Beispiel 7 in 30 ml

Chloroform gelöst und mit 650 mg (6.7 mmol) Methansulfonsäure versetzt. Nach etwa 2 h bildete sich ein Niederschlag. Nach 24 h war die über dem Niederschlag stehende Lösung farblos. Der Niederschlag wurde vom Lösungsmittel abgetrennt und zweimal mit Ether gewaschen, um überschüssige Säure zu entfernen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 19 mg (43 %) erhalten.



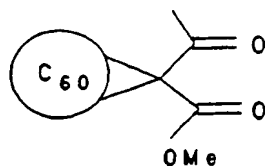
erhalten.

MS(FAB): 822 (M^+ , 30 %), 778 ($M^+ - CO_2$, 30 %), 734 ($M^+ - 2 CO_2$, 100 %), 720 (70 %).

Beispiel 9

In einem 250 ml Stickstoffkolben wurden 236 mg (0.328 mmol) Fulleren C_{60} in 100 ml Toluol vorgelegt und 102 mg (0.67 mmol) DBU sowie 62 mg (0.412 mmol) 2-Chloracetessigsäuremethylester zugespritzt. Nach 2 h wurde das Reaktionsgemisch filtriert.

Laut HPLC wurden 80 % des eingesetzten C_{60} umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan (1:1) und Toluol wurde



in mikrokristalliner Form erhalten (75 mg, 27 %).

$R_f(SiO_2; \text{Toluol}) = 0.44$

MS(FAB) : 834 (M^+)

IR (auf KBr): ν [cm^{-1}] = 2996(w), 2943(w), 1756(C=O), 1718(C=O),
1428(C_{60}), 1356(w), 1265(w), 1231(s), 1200(m), 1186(C_{60}).

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 4.10 (s, 3H), 2.87 (s, 3H).

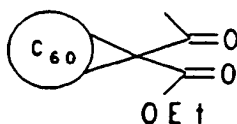
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 193.64, 164.45, 145.44, 145.28, 145.28,
145.25, 145.21, 145.20, 145.08, 144.87, 144.75, 144.75, 144.74, 144.74,
144.69, 144.61, 144.61, 143.88, 143.84, 143.17, 143.12, 143.07, 143.06,
143.06, 142.98, 142.24, 142.24, 141.93, 141.90, 141.08, 141.01, 139.45,
138.03, 72.33, 54.09, kein Signal für Methoxy-C, 28.84.

Analyse ber. für $\text{C}_{65}\text{H}_6\text{O}_3$: C: 93.53 H: 0.72
gef. C: 93.4 H: 0.8

Beispiel 10

Analog zu Beispiel 9 wurden 0.471 g (0.654 mmol) C_{60} in 200 ml Toluol mit
108 mg (0.656 mmol) 2-Chloracetessigsäureethylester und 99.5 mg (0.654
mmol) DBU umgesetzt und 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das
Reaktionsgemisch wurde filtriert und die Lösung auf 60 bis 70 ml eingeeengt.
Laut HPLC wurden nur 24 % C_{60} umgesetzt.

Nach zweimaliger Chromatographie an SiO_2 (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan
1:1 und Toluol wurde



in mikrokristalliner Form erhalten (111.5 mg, 20 %) und daneben 280 mg
(59 %) C_{60} zurückgewonnen.

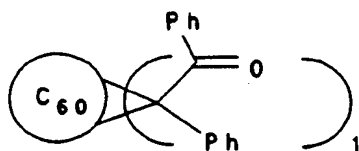
$R_f(\text{SiO}_2; \text{Toluol}) = 0.36$

MS(FAB): 848 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 4.55 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.82 (s, 3H), 1.54
(t, J = 7.1 Hz, 3H).

Beispiel 11

In einem 250 ml 2-Halskolben wurden 151 mg (0.65 mmol) Desylchlorid und 367 mg (3.27 mmol) Kaliumtertiärbutanolat vorgelegt und anschließend eine Lösung von 236 mg (0.328 mmol) C_{60} in 100 ml Toluol zugegeben. Es wurde 40 h bei Raumtemperatur gerührt, durch Zugabe von 5 Tropfen 1 molarer H_2SO_4 -Lösung gequetscht, mit $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Laut HPLC wurden 60 % des eingesetzten C_{60} umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (0.063 - 0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan 2:3 und Toluol wurde



in mikrokristalliner Form erhalten (76 g, 25 %).

$R_f(SiO_2, \text{Toluol/i-Hexan } 1:1) = 0.54$

MS(FAB) : 914 (M^+)

IR (auf KBr): $\nu [cm^{-1}] = 3051(w), 3036(w), 1678(C=O), 1595(m), 1494(w), 1444(m), 1427(C_{60}), 1255(m), 1187(C_{60}), 697(s).$

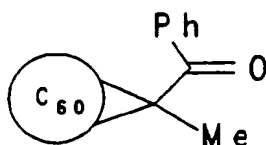
1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.62 (m, 2H), 8.24 (m, 2H), 7.62-7.40 (m, 5H).$

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 190.57, 148.20, 146.31, 145.59, 145.29, 145.28, 145.21, 145.19, 145.19, 144.83, 144.81, 144.77, 144.74, 144.60, 144.50, 144.41, 143.92, 143.77, 143.17, 143.05, 143.01, 142.99, 142.97, 142.88, 142.34, 142.19, 142.19, 142.13, 141.13, 141.04, 138.51, 137.19, 134.22, 133.55, 132.21, 132.16, 130.34, 129.08, 128.99, 128.97, 75.78, 60.81.$

Analyse	ber. für $C_{74}H_{10}O$:	C: 91.6 %	H: 1.1 %
	gef.	C: 92.4 %	H: 1.4 %

Beispiel 12

Analog zu Beispiel 3 wurden 471 mg (0.654 mmol) C_{60} in 200 ml Toluol mit 100 mg (0.657 mmol) DBU und 140 mg (0.657 mmol) α -Brompropioiphenon umgesetzt. Nach 8 Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur haben sich laut HPLC 52 % des C_{60} umgesetzt. Nach zweimaliger Chromatographie an SiO_2 (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan 1:2 \rightarrow 2:1 und 2:3/1:1 wurde



erhalten (30 mg, 5.4 %).

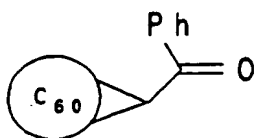
$R_f(SiO_2; \text{Toluol/i-Hexan } 1:1) = 0.31$

MS(FAB): 852 (M^+).

1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.53$ (m, 2 H_{ortho}), 7.70 (m, 1 H_{para}), 7.64 (m, 2 H_{meta}), 2.64 (s, 3H).

Beispiel 13

In einen 250 ml Stickstoffkolben wurden 0.236 g (0.328 mmol) C_{60} in 100 ml Toluol gelöst. Es wurden 66 mg (0.331 mmol) ω -Bromacetophenon und 0.051 g (0.334 mmol) DBU zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 5 h wurden 2 Tropfen 2n Schwefelsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Filtration und Einengen der Lösung auf die Hälfte wurde an Kieselgel chromatographiert, nachdem zuvor der C_{60} -Umsatz auf 72 % mit HPLC bestimmt worden war. Nach Chromatographie an SiO_2 (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan (2/3 \rightarrow 2/1) und Toluol wurde



in mikrokristalliner Form erhalten (59 mg, 21 %), daneben noch 81 mg mit C₆₀ verunreinigtes Produkt.

R_f(SiO₂, Toluol) = 0.64

MS(FAB) : 838 (M⁺)

IR (auf KBr): ν [cm⁻¹] = 3023(w), 1684(C=O), 1446(m), 1428(C₆₀), 1244(m), 1219(s), 1185(C₆₀), 1006(s), 710(s), 683(s).

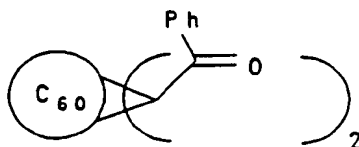
¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 8.46 (m, 2H), 7.75 (m, 1H), 7.67 (m, 2H), 5.64 (s, J_{CH} = 162 Hz, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 189.69, 148.04, 146.63, 145.58, 145.39, 145.31, 145.21, 145.20, 145.09, 144.87, 144.75, 144.69, 144.66, 144.65, 144.65, 144.37, 143.96, 143.71, 143.34, 143.18, 143.05, 142.99, 142.99, 142.80, 142.49, 142.27, 142.23, 142.11, 141.22, 140.98, 139.61, 136.65, 135.95, 134.48, 129.35, 128.94, 72.30, 44.16.

Analyse:	ber. für C ₆₈ H ₆ O	C: 97.37 %	H: 0.72 %
	gef.	C: 97.7 %	H: 0.8 %

Beispiel 14

Analog zu Beispiel 13 wurde in einem Ansatz aus 0.236 g (0.328 mmol) C₆₀ in 100 ml Toluol, 114 mg (0.572 mmol) *o*-Bromacetophenon und 95 mg (0.62 mmol) DBU neben 83 mg (30 %) Monoaddukt auch das Diaddukt, als Isomerengemisch,



isoliert (54 mg, 17 %)

R_f : 0.47 (Toluol)

MS(FAB) : 956 (M⁺)

In den folgenden Beispielen wurden die Reaktionen in einer Argonatmosphäre

durchgeführt, während die weitere Aufarbeitung der einzelnen Reaktionsansätze nicht unter Schutzgas erfolgte.

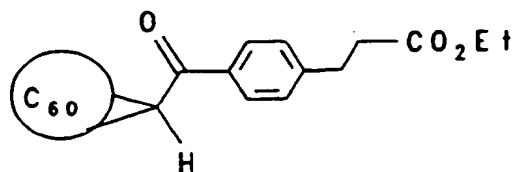
Unter Rühren wurde jeweils eine Lösung von C_{60} in Toluol mit der CH-aciden Verbindung und DBU als Base bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Filtration der Reaktionsgemische und Einengen der Lösungen auf das halbe Volumen wurde an Kieselgel chromatographiert. Die isolierten Monoadditionsprodukte wurden mit Diethylether oder Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Beispiel 15

236 mg (0.33 mmol) C_{60} wurden in 100 ml Toluol mit 98 mg (0.33 mmol) 3-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-propionsäure-ethylester und 50 mg (0.33 mmol) DBU für 4 Stunden gerührt.

Chromatographie: 75 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 400 ml Toluol

117 mg (38 %)



R_f (SiO_2 , Toluol) = 0.20

MS (FAB) : 938 (M^+ , 60 %), 720 (100 %)

1H -NMR (360 MHz, $CHCl_3$): δ = 8.38 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.50 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 5.61 (s, 1 H), 4.14 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 3.10 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.71 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3 H)

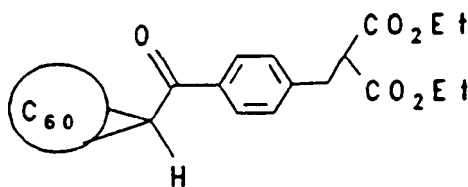
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 189.20, 172.37, 148.06, 147.99, 146.69, 145.58, 145.39, 145.28, 145.19, 145.18, 145.07, 144.86, 144.73, 144.67, 144.64, 144.62, 144.34, 143.94, 143.70, 143.32, 143.16, 143.04, 142.98, 142.97, 142.78, 142.48, 142.26, 142.21, 142.10, 141.20, 140.96, 139.57, 136.63, 134.16, 129.34, 129.25, 72.33, 60.68, 44.19, 35.21, 31.05, 15.5

Beispiel 16

247 mg (0.34 mmol) C_{60} wurden in 100 ml Toluol mit 127 mg (0.34 mmol) 2-[4-(2-Bromacetyl)-benzyl]-malonsäure-diethylester und 52 mg (0.34 mmol) DBU für 3 Stunden gerührt.

Chromatographie: 70 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 1000 ml Toluol

139 mg (40 %)



R_f (SiO_2 , Toluol) = 0.10

MS (FAB) : 1010 (M^+ , 45 %), 720 (100 %)

1H -NMR (360 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.40 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.54 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 5.71 (s, 1 H), 4.18 (m, 4 H), 3.75 (t, J = 7.7 Hz, 1 H), 3.36 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 1.23 (t, J = 7.1 Hz, 6 H).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 189.1 (1C), 168.5, 148.3, 147.0, 145.7, 145.5, 145.5 (1C), 145.3, 145.2, 145.2, 145.1, 144.9 (1C), 144.8, 144.7, 144.7, 144.6, 144.4, 144.0, 143.8, 143.3, 143.2 (1C), 143.1, 143.0, 143.0, 142.9, 142.6, 142.3, 142.2, 142.2, 141.2, 141.0, 139.5, 136.8, 136.8, 134.6, 129.9, 129.2, 72.6, 61.8, 44.5, 34.7, 13.9.

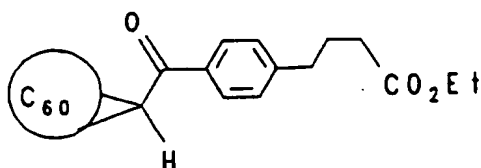
Beispiel 17

123 mg (0.17 mmol) C_{60} wurden in 50 ml Toluol mit 49 mg (0.17 mmol) 4-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-buttersäure-ethylester und 26 mg (0.17 mmol) DBU für 15 Stunden gerührt.

Chromatographie: 40 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 300 ml Toluol

47 mg (28 %)

22



R_f (SiO₂, Toluol) = 0.27

MS (FAB) : 952 (M^+ , 60 %), 720 (100 %)

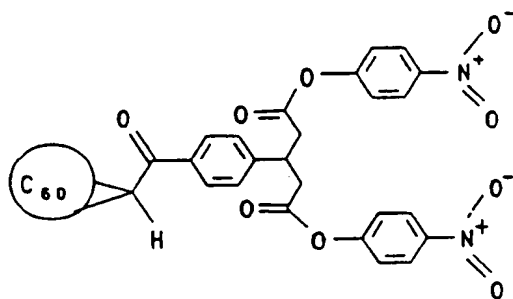
¹H (360 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.41 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.52 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 5.72 (s, 1 H), 4.13 (quart., J = 7.1 Hz, 2 H), 2.83 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.40 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 2.04 (quint, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.26 (t, J = 7.1 Hz, 3 H).

Beispiel 18

454 mg (0.63 mmol) C₆₀ wurden in 200 ml Toluol mit 350 mg (0.612 mmol) 3-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-glutarsäure-di(4-nitrophenyl)ester auf etwa 50-60°C erwärmt und zusammen mit 93 mg (0.613 mmol) DBU für 15 Stunden gerührt. Chromatographie: 50 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 500 ml Toluol, 600 ml Methylenchlorid

315 mg (C₆₀ (69 % bezogen auf eingesetztes C₆₀))

158 mg (20 % / 67 % bezogen auf eingesetztes/umgesetztes C₆₀)



R_f (SiO₂, CH₂Cl₂) = 0.30

MS (FAB) : 1210 (M^+ , 100 %), 720 (60 %)

¹H (360 MHz, CDCl₃): δ = 8.49 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 8.21 (m, 4 H), 7.68 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.14 (m, 4 H), 5.61 (s, 1 H), 4.04 (quint, J = 7.4 Hz, 1 H), 3.22 (d, d, J_{AB} = 16.2 Hz, J_{AX} = 6.8 Hz, 2 H), 3.13 (d, d, J_{AB} = 16.2

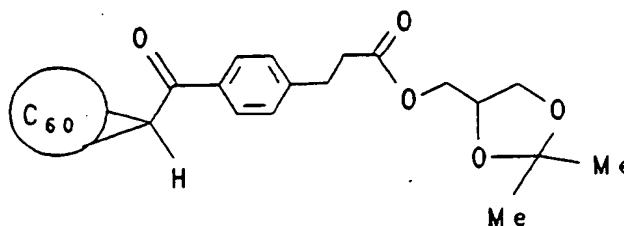
Hz, $J_{BX} = 8.1$ Hz, 2 H)

Beispiel 19

371 mg (0.51 mmol) C_{60} wurden in 150 ml Toluol mit 168 mg (0.44 mmol) 3-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-propionsäure-(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylester und 67 mg (0.44 mmol) DBU für 15 Stunden gerührt.

Chromatographie: 25 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 100 ml Toluol, 102 ml Toluol/Ethanol 100:2, 205 ml Toluol/Ethanol 100:2.5

343 mg (76 % bezogen auf eingesetzte CH-acide Verbindung)



R_f (SiO_2 , Toluol/MeOH 20:1) = 0.68

MS (FAB) : 1024 (M^+ , 50 %), 720 (100 %)

1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.38 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.50 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 5.61 (s, 1 H), 4.29 (m, 1 H), 4.18, 4.10 (m, 2 H), 4.05, 3.69 (m, 2 H), 3.11 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 2.78 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 1.43 (s, 3 H), 1.37 (s, 3 H)

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 189.18 (C=O), 172.15 (C=O), 148.04, 147.69 (1C), 146.66, 145.57, 145.38, 145.28, 145.18, 145.18, 145.07, 144.85 (1C), 144.73, 144.67, 144.64, 144.64, 144.62, 144.34, 143.93, 143.69, 143.32, 143.16 (1C), 143.03, 142.97 (1C), 142.97, 142.78, 142.47, 142.25, 142.21, 142.09, 141.20, 140.95, 139.58, 136.63, 134.24, 129.33, 129.28, 109.93, 73.56, 72.32, 66.26, 65.04, 44.16, 34.96, 30.92, 26.72, 25.37.

Beispiel 20

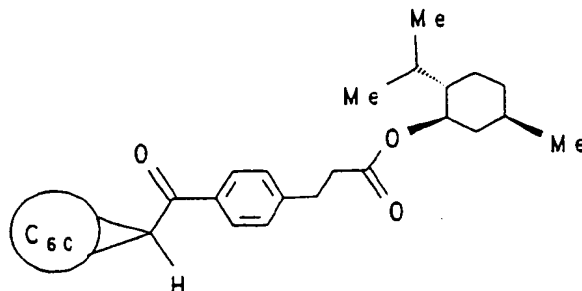
569 mg (0.79 mmol) C_{60} wurden in 230 ml Toluol mit 299 mg (0.73 mmol) 3-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-propionsäure-menthyl-ester und 113 mg (0.74

mmol) DBU für 24 Stunden gerührt.

Chromatographie: 150 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 400 ml Toluol/i-Hexan 1:1,
500 ml Toluol

186 mg C₆₀ (33 % bezogen auf eingesetztes C₆₀) zurückgewonnen

423 mg (55 % bezogen auf eingesetzte CH-acide Verbindung)



R_f (SiO₂, Toluol) = 0.40

MS (FAB) : 1048 (M⁺, 40 %), 720 (80 %)

¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.39 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.53 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 5.70 (s, 1 H), 4.69 (m, 1 H), 3.11 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 2.72 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 1.94 (m, 1 H), 1.75 (m, 1 H), 1.67 (m, 2 H), 1.51-1.21 (m, 3 H), 1.11-0.8 (m, 2 H), 0.91 (d, J = 6.5 Hz, 3 H), 0.86 (d, J = 7.0 Hz, 3 H), 0.72 (d, J = 7.0 Hz, 3 H)

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ = 188.6 (C=O), 171.4 (C=O), 148.0, 147.9 (1C), 146.7, 145.3, 145.1, 144.9, 144.8, 144.8, 144.7, 144.5 (1C), 144.4, 144.3, 144.3, 144.2, 144.0, 143.6, 143.4, 142.9, 142.8 (1C), 142.7, 142.6, 142.6, 142.5, 142.2, 141.9, 141.8, 141.8, 140.8, 140.6, 139.2, 136.4 (1C), 136.4 (1C), 133.8 (1C), 129.0, 128.8, 74.0 (1C), 72.3 (2C), 46.8 (1C), 44.2, 40.6, 35.1, 33.9, 31.1, 30.8, 26.5, 23.1, 21.5, 20.3, 15.8

Beispiel 21

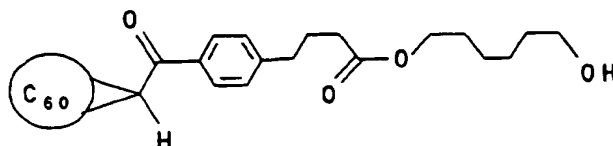
742 mg (1.03 mmol) C₆₀ wurden in 300 ml Toluol mit 350 mg (0.91 mmol) 4-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-buttersäure-(6-hydroxyhexyl)-ester und 139 mg (0.91 mmol) DBU für 24 Stunden gerührt.

Chromatographie: 150 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 500 ml

Methylenchlorid/Methan 100:1 bis 100:3

359 mg C₆₀ (48 % bezogen auf eingesetztes C₆₀) zurückgewonnen

536 mg (57 % bezogen auf eingesetzte CH-acide Verbindung)



R_f (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 40/1) = 0.36

MS (FAB) : 1024 (M⁺, 50 %), 734 (35 %), 720 (100 %)

¹H-NMR (360) MHz, CDCl₃) : δ = 8.38 (d, J = 8.3 Hz, 2 H) 7.48 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 5.62 (s, 1 H), 4.08 (t, J = 6.7 Hz, 2 H), 3.63 (t, J = 6.5 Hz, 2 H), 2.81 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.37 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 2.04 (quint, J = 7.5 Hz, 2 H), 1.64 (m, 2 H), 1.57 (m, 2 H), 1.39 (m, 4 H)

¹³C-NMR (90) MHz, CDCl₃) : δ = 189.2 (C=O), 173.2 (C=O), 149.0 (1C), 148.1, 146.7, 145.6, 145.4, 145.3, 145.2, 145.2, 145.1, 144.9 (1C), 144.7, 144.7, 144.6, 144.6, 144.4, 143.9, 143.7, 143.3, 143.2 (1C), 143.0, 143.0, 143.0, 142.8, 142.5, 142.3, 142.2, 142.1, 141.2, 141.0, 139.6, 136.6, 136.6, 134.0, 129.5, 129.2, 72.4, 64.5, 62.8, 44.2, 35.3, 33.6, 32.6, 28.7, 26.1, 25.8, 25.4.

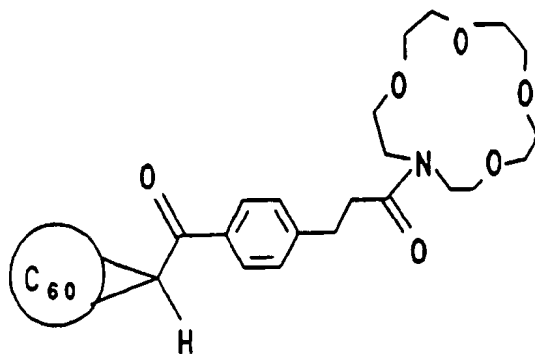
Beispiel 22

247 mg (0.34 mmol) C₆₀ wurden in 100 ml Toluol mit 155 mg (0.33 mmol) 3-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-1-(1,4,7,10-tetraoxa-13-aza-cyclodec-13-yl)-propan-1-on und 50 mg (0.33 mmol) DBU für 24 Stunden gerührt.

Chromatographie:

- 35 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 100 ml Toluol, 315 ml Toluol/Ethanol 100:5, 55 ml Toluol/Ethanol 100:10, 100 ml Methylenchlorid/Ethanol 95:5
- 25 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 133 ml Toluol/Ethanol 130:3, 132 ml Toluol/Ethanol 130:2, 105 ml Toluol/Ethanol 100:5, 52 ml

Methylenchlorid/Ethanol 50:2, 105 ml Methylenchlorid/Ethanol 100:5
154 mg (42 % bezogen auf eingesetzte CH-acide Verbindung)



R_f (SiO₂, Toluol/Methanol 20:1) = 0.21

MS (FAB) : 1112 (MH⁺, 100 %), 720 (85 %)

¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.40 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 5.72 (s, 1 H), 3.72 (t, J = 6.6 Hz, 2 H), 3.64-3.53 (m, 16 H), 3.49 (t, J = 6.6 Hz, 2 H), 3.12 (t, J = 7.5 Hz, 2 H), 2.77 (t, J = 7.5 Hz, 2 H)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 189.20 (C=O), 171.99 (C=O), 149.22 (1C), 148.11, 146.76, 145.60, 145.41, 145.28, 145.19, 145.17, 145.07, 144.87 (1C), 144.73, 144.67, 144.65, 144.63, 144.62, 144.34, 143.94, 143.70, 143.33, 143.16 (1C), 143.04, 142.98 (1C), 142.97, 142.78, 142.49, 142.26, 142.23, 142.10, 141.20, 140.95, 139.55, 136.62, 133.92, 129.51, 129.20, 72.40, 71.70, 70.68, 70.40, 70.20, 70.16, 70.14, 69.75, 69.64, 50.52, 49.56, 44.29, 34.24, 31.50

Beispiel 23

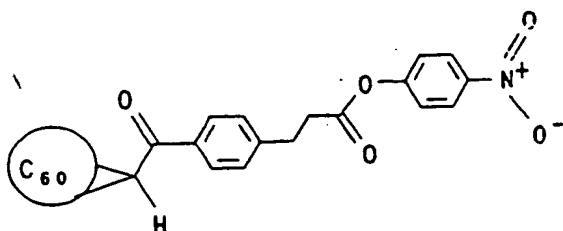
940 mg (1.3 mmol) C₆₀ wurden in 380 ml Toluol mit 500 mg (1.27 mmol) 3-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-propionsäure-(4-nitrophenyl)ester und 194 mg (1.27 mmol) DBU für 20 Stunden gerührt.

Chromatographie: 180 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 1600 ml Toluol

333 mg C₆₀ (35 % bezogen auf eingesetztes C₆₀)

704 mg (52 % bezogen auf eingesetzte CH-acide Verbindung)

27



R_f (SiO₂, Toluol) = 0.21

MS (FAB) : 1031 (M^+ , 50 %), 720 (100 %)

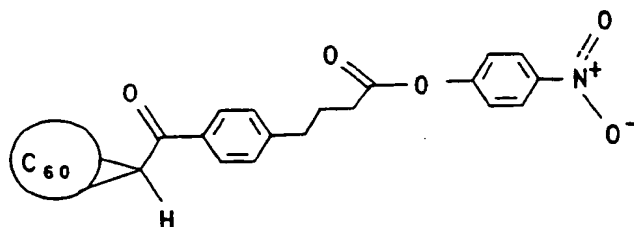
¹H (360 MHz, CDCl₃) δ = 8.43 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 8.25 (m, 2 H), 7.57 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 1 Signal für 2 aromatische Protonen werden von den Toluolprotonen verdeckt, 5.61 (s, 1 H), 3.24 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 3.04 (d, J = 7.3 Hz, 2 H)

Beispiel 24

1757 mg (2.44 mmol) C₆₀ wurden in 710 ml Toluol mit 823 mg (2.03 mmol) 4-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-buttersäure-(4-nitrophenyl)ester und 310 mg (2.03 mmol) DBU für 7 Stunden gerührt.

Chromatographie: 400 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 3500 ml Toluol

1128 mg C₆₀ (53 % bezogen auf eingesetzte CH-acide Verbindung)



R_f (SiO₂, Toluol) = 0.25

MS (FAB) : 1045 (M^+ , 20 %), 720 (100 %)

¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.43 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 8.27 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.56 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.31 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 5.72 (s, 1 H), 2.93 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.71 (t, J = 7.4 Hz, 2 H), 2.19 (quint, 7.6 Hz, 2 H)
¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃) δ = 189.2, 170.7, 155.3 (1C), 148.3 (1C), 148.0, 146.7, 145.6, 145.4, 145.3, 145.2, 145.2, 145.1, 144.9 (1C), 144.8, 144.7,

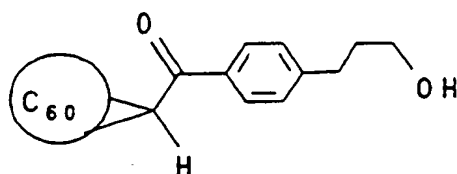
144.7, 144.6, 144.6, 144.4, 143.9, 143.7, 143.3, 143.2 (1C), 143.1, 143.0, 143.0, 142.8, 142.5, 142.3, 142.2, 142.1, 141.2, 141.0, 139.6, 136.6, 134.2 (1C), 129.3, 129.3, 125.3, 122.3, 72.3, 44.2, 35.2, 33.5, 25.8.

Beispiel 25

471 mg (0.65 mmol) C_{60} wurden in 200 ml Toluol mit 168 mg (0.65 mmol) 3-[4-(2-Bromacetyl)-phenyl]-propan-1-ol und 100 mg (0.65 mmol) DBU für 17 Stunden gerührt.

Chromatographie:

- 80 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 300 ml Toluol/Methanol 100:1, 300 ml Toluol/Methanol 30:1, 500 ml Toluol/Methanol 25:1, 200 ml Toluol/Methanol 20:1
- 60 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 900 ml Methylenchlorid/Methanol 100:1
290 mg C_{60} (53 % bezogen auf eingesetzte CH-acide Verbindung)



R_f (SiO_2 , $CH_2Cl_2/MeOH$ 80:1) = 0.25

MS (FAB) : 896 (M^+ , 100 %), 720 (90 %)

1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.39 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.50 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 5.62 (s, 1 H), 3.73 (m, 2 H), 2.88 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 1.98 (m, 2 H)

Beispiel 26

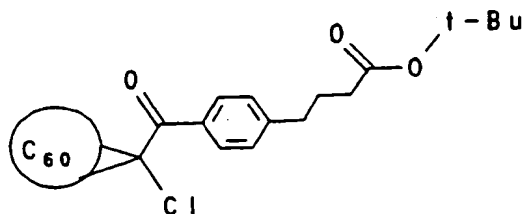
495 mg (0.65 mmol) C_{60} wurden in 200 ml Toluol mit 200 mg (0.58 mmol) 4-[4-(2-Brom-2-chloracetyl)phenyl]buttersäure-tert.-butylester und 94 mg (0.62 mmol) DBU für 17 Stunden gerührt.

Chromatographie: 200 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 1000 ml Toluol

180 mg C_{60} (36 % bezogen auf eingesetztes C_{60})

370 mg (62 % bezogen auf eingesetzte CH-acide Verbindung)

29



R_f (SiO₂, Toluol) = 0.32

MS (FAB) : 1014 (M^+ , 100 %), 720 (50 %)

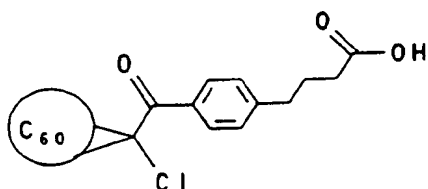
Beispiel 27

74 mg (0.073 mmol) des tert.-Butylesters aus Beispiel 26 wurden in 10 ml Methylenchlorid gelöst, und zu dieser Lösung wurden 148 mg (1.58 mmol) Methansulfonsäure gegeben. Nach 2 Minuten wurde 1 ml Wasser und 30 ml Methylenchlorid zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Chromatographie: 15 g Kieselgel (0.063-0.1 mm); 140 ml

Methylenchlorid/Essigsäure 40:1

37,7 mg (53 %)



R_f (SiO₂, CH₂Cl₂/AcOH 20:0.5) = 0.36

MS (FAB) : 958 (M^+ , 100 %), 720 (70 %)

Beispiel 28

100 mg (0.11 mmol) des Alkohols aus Beispiel 25 wurden in 30 ml Methylenchlorid suspendiert, 89 mg (0.89 mmol) Bernsteinsäureanhydrid und 27 mg (0.22 mmol) DMAP zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 Woche bei Raumtemperatur gerührt. Ein Tropfen konz. Salzsäure wurde zu dem

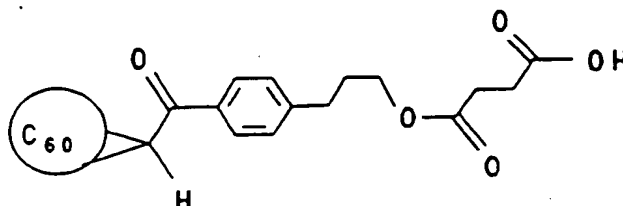
30

Reaktionsgemisch gegeben und dieses mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Chromatographie: 50 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 800 ml

Methylenchlorid/Methanol 200:1, 800 ml Methylenchlorid 200:3

56 mg (50 %)



R_f (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 20:1) = 0.08

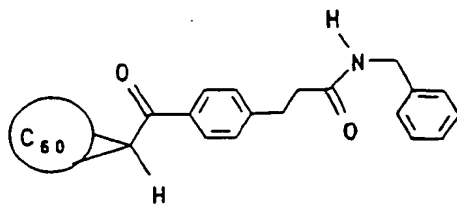
MS (FAB) : 997 (MH⁺, 25 %), 720 (100 %)

Beispiel 29

Eine Lösung von 19 mg (0.018 mmol) des p-Nitrophenylester aus Beispiel 23 in 18 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur mit 2.0 mg (0.018 mmol) Benzylamin 12 Tage gerührt.

Chromatographie: 5 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 50 ml Methylenchlorid, 52 ml Methylenchlorid/Methanol 25:1

9,5 mg (51 %)



R_f (SiO₂, CH₂Cl₂) = 0.07

MS (FAB) : 999 (M⁺, 70 %), 720 (100 %)

Beispiel 30

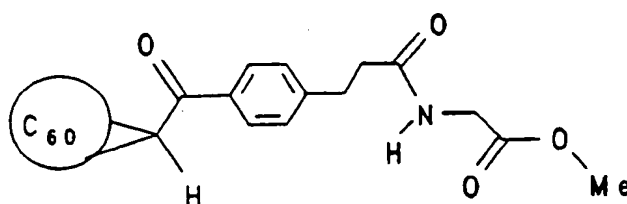
Eine Lösung von 50 mg (0.048 mmol) des p-Nitrophenylester aus Beispiel 23 in 75 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur mit 20 mg (0.16 mmol)

31

Glycinmethylester Hydrochlorid und 16 mg (0.16 mmol) Triethylamin 10 Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und chromatographiert.

Chromatographie:

- a) 30 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 101 ml Methylenchlorid/Methanol 100:1, 102 ml Methylenchlorid/Methanol 100:2, 103 ml Methylenchlorid/Methanol 100:3, 180 ml Methylenchlorid/Methanol/Triethylamin 20:1.5:1
- b) 12 Kieselgel (0.063-0.2 mm); 123 ml Methylenchlorid/Methanol 100:2.5
- 35 mg (75 %)



R_f (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 40:1) = 0.33

MS (FAB) : 981 (M⁺)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) δ = 8.38 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.51 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 5.61 (s, 1 H), 4.04 (m, 2 H), 3.75 (s, 3 H), 3.14 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.64 (t, J = 7.6 Hz, 2 H).

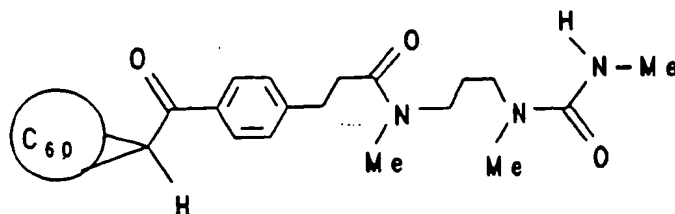
Beispiel 31

Eine Lösung von 100 mg (0.097 mmol) des p-Nitrophenylester aus Beispiel 23 in 40 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur mit 9.9 mg (0.097 mmol) 1,3-Bis-(methylamino)-propan gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 100 mg (1.8 mmol) Methylisocyanat gegeben und 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und chromatographiert.

Chromatographie:

- a) 50 g Kieselgel (0.063-0.2 mm); 410 ml Methylenchlorid/Methanol 200:5, 210 ml Methylenchlorid/Methanol 100:5
- 43 mg (42 %)

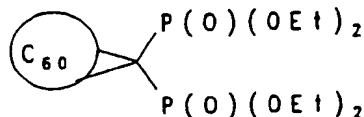
32


$$R_f (\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH } 20:1) = 0.13$$

MS (FAB) : 1051 (M^{\ominus})

Beispiel 32

Analog zu Beispiel 3 wurden 59 mg (0.082 mmol) C_{60} in 25 ml Toluol mit 20.7 mg (0.163 mmol) Jod, 22.4 mg (0.082 mmol) Methylenbisphosphonsäure-tetraethylester und 24.9 mg DBU umgesetzt. Nach 3 Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz filtriert und an 30 g Kieselgel (0.063-0.2 mm) chromatographiert. C_{60} wurde mit Toluol eluiert und das Monoadditionsprodukt mit 150 ml Methylenchlorid/Ethanol 20:1 eluiert. Es wurden 8 mg (9 % bezogen auf eingesetztes C_{60}) Monoadditionsprodukt



erhalten.

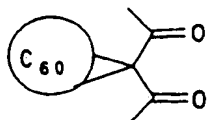
$$R_f (\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH } 20:1) = 0.4$$

MS (FAB) : 1006 (M^+ , 50 %), 720 (100 %)

Beispiel 33

Analog zu Beispiel 3 wurden 59 mg (0.082 mmol) C₆₀ in 25 ml Toluol mit 20.7 mg (0.163 mmol) Jod, 8.1 mg (0.082 mmol) Acetylaceton und 24.9 mg DBU umgesetzt. Nach 3 Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz filtriert und an 40 g Kieselgel (0.063-0.2 mm)

chromatographiert. C_{60} wurde mit 100 ml Toluol/i-Hexan 1:1 eluiert und das Monoadditionsprodukt mit 250 ml Toluol/i-Hexan 2:1 eluiert. Es wurden 12 mg (17 % bezogen auf eingesetztes C_{60}) Monoadditionsprodukt



erhalten.

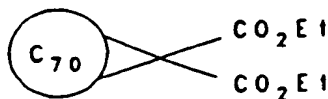
R_f (SiO_2 , Toluol) = 0.4

MS (FAB) : 818 (M^+ , 100 %), 720 (100 %)

1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.82 (s).

Beispiel 34

In einem evakuierten und mit Argon belüfteten 250 ml Stickstoffkolben wurden 251 mg (0.299 mmol) C_{70} in 200 ml Toluol gegeben und zu der Suspension wurden 55 mg (0.230 mmol) Brommalonsäurediethylester und 35.8 mg (0.235 mmol) DBU gespritzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und die klare Lösung auf ca. 75 ml eingeeengt. Laut HPLC wurden 60 % des eingesetzten C_{70} umgesetzt. Nach Chromatographie an SiO_2 (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan und Toluol wurden 110 mg C_{70} (43 % bezogen auf eingesetztes C_{70}) zurückgewonnen und



wurde in mikrokristalliner Form erhalten (138 mg, 60 % bezogen auf Brommalonat).

R_f (SiO_2 , Toluol) = 0.47

MS(FAB): 998 (M^+)

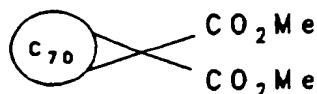
$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 4.50 (m, 4 H), 1.46 (t, J = 7.1 Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 163.45, 155.12, 151.38 (3C), 151.19, 150.74, 150.60, 149.36, 149.27, 149.12, 148.72, 148.59, 148.53, 148.49, 147.67, 147.54, 147.32, 147.02, 146.47 (1C), 145.95, 145.93, 144.89, 143.96, 143.86, 143.54, 142.95, 142.85, 142.25, 141.68, 140.81, 136.98, 133.59, 132.84, 130.95, 130.91, 130.83, 66.90, 66.24, 63.47, 37.22, 14.23.

Analyse:	ber. für $\text{C}_{77}\text{H}_{10}\text{O}_4$:	C: 92.6 %	H: 1.0 %
	gef.	C: 93.7 %	H: 0.9 %

Beispiel 35

Analog zu Beispiel 34 wurden 250 mg (0.3 mmol) C_{70} in 250 ml Toluol mit 66 mg (0.31 mmol) Brommalonsäuredimethylester und 48 mg (0.31 mmol) DBU umgesetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert und die klare braunviolette Lösung auf ca. 60 ml eingengt und an SiO_2 (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan 1:1 bis 3:1 und Toluol chromatographiert. Es wurden 42 mg C_{70} (16.8 %) zurückgewonnen und



wurde in mikrokristalliner Form erhalten (137 mg, 47 %).

R_f (SiO_2 , Toluol) = 0.36

MS(FAB): 970 (M^\ominus , 70 %), 840 (100 %)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): δ = 4.02 (s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): δ = 163.29, 154.77, 151.19, 151.12 (1C), 150.94, 150.48, 150.35, 149.12, 149.03, 148.91, 148.54, 148.37, 148.30, 148.26, 147.38, 147.30, 147.10, 146.78, 146.14 (1C), 145.77, 145.71, 144.63, 143.77, 143.66, 143.38, 142.67, 142.56, 142.05, 141.45, 140.62, 136.64, 133.36, 132.59, 130.73 (4C), 130.60, 53.72: ,wegen schlechtem

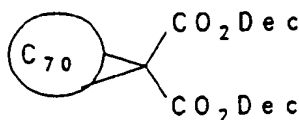
Signal-Rauschverhältnis: keine Signale für den Cyclopropanring.

Beispiel 36

Analog Beispiel 34 wurden 251 mg (0.299 mmol) C_{70} in 250 ml Toluol mit 139 mg (0.3 mmol) Brommalonsäuredidecylester und 45.6 mg (0.3 mmol) DBU umgesetzt. Nach 4 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Die Etherlösung wurde durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

Der Rückstand wurde in ca. 5 ml i-Hexan/Toluol 2:1 gelöst und an 250 g Kieselgel (0.063-0.2 mm) mit 2.2 l i-Hexan/Toluol 2:1 und 1.1 l i-Hexan/Toluol 1:2 chromatographiert.

129 mg (35 % bezogen auf eingesetztes C_{70}) Monoaddukt.



sowie 95 mg (19 %) Diaddukt als Isomerengemisch wurden erhalten.

$R_f(\text{SiO}_2; \text{Toluol/i-Hexan } 1:2) = 0.18$

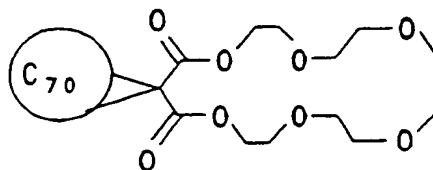
MS(FAB): 1222 (M^+ , 60 %), 840 (100 %)

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.42$ (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.46 (m, 4H), 1.25 (m, 24H), 0.86 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 163.51, 155.06, 151.35, 151.32(1\text{C}), 151.14, 150.69, 150.55, 149.31, 149.22, 149.08, 148.67, 148.53, 148.48, 148.45, 147.61, 147.49, 147.27, 146.97, 146.42(1\text{C}), 145.90, 145.88, 144.82, 143.91, 143.81, 143.49, 142.94, 142.79, 142.17, 141.62, 140.72, 136.98, 133.54, 132.79, 130.89, 130.85, 130.77, 67.52(2\text{C}), 66.91(1\text{C}), 66.24(1\text{C}), 37.39(1\text{C}), 31.89, 29.63, 29.57, 29.34, 29.25, 28.58, 26.02, 22.69, 14.12.$

Beispiel 37

Analog zu Beispiel 34 wurden 250 mg (0.3 mmol) C₇₀ in 250 ml Toluol mit 139 mg (0.3 mmol) Brommalonsäuredi-(2-(2-Methoxyethoxy)-ethyl)ester und 45.6 mg (0.3 mmol) DBU umgesetzt. Nach 6 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur (75 %iger Umsatz des eingesetzten C₇₀ laut HPLC) wurde der Reaktionsansatz filtriert und an 45 g Kieselgel (0.063-0.2 mm) chromatographiert. C₇₀ wurde mit Toluol eluiert und die Additionsprodukte mit 800 ml Toluol/Diethylether 1:1 und 400 ml Toluol/Ethanol 9:1 chromatographiert. Es wurden 75 mg (14 %) C₇₀, 139 mg (40 %) Monoaddukt



und 96 mg (22 %) Diaddukte als Isomerengemisch erhalten.

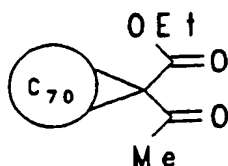
R_f(SiO₂; Toluol/Diethylether 1:1) = 0.25

MS(FAB): 1146 (M⁺, 55 %), 840 (100 %)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 4.59 (m, 4H), 3.85 (m, 4H), 3.68 (m, 4H), 3.54 (m, 4H), 3.37 (s, 6H).

Beispiel 38

Analog zu Beispiel 34 wurden 251 mg (0.3 mmol) C₇₀ in 250 ml Toluol suspendiert und mit 75 mg (0.45 mmol) 2-Chloracetessigsäureethylester und 60 mg (0.39 mmol) DBU umgesetzt. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert, der Umsatz laut HPLC zu 64 % bestimmt und die Lösung auf ca. 60 ml eingengt. Chromatographie an SiO₂ (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan 1:1 bis 4:1 lieferte 104 mg (35.7 %)



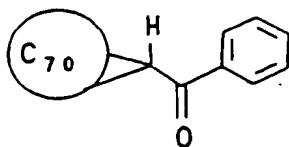
R_f (SiO₂, Toluol) = 0.38.

MS(FAB): 968 (M⁺).

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 4.52 (m, 2H), 2.82 (s, 3H), 1.48 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

Beispiel 39

Analog zu Beispiel 34 wurden 250 mg (0.3 mmol) C₇₀ in 250 ml Toluol mit 75 mg (0.37 mmol) ω -Bromacetophenon und 50.2 mg (0.37 mmol) DBU umgesetzt. Nach 22 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur (56 %iger Umsatz des eingesetzten C₇₀ laut HPLC) wurde der Reaktionsansatz filtriert, und die Reaktionslösung wurde auf 70 ml eingeeengt. Nach dreimaliger Chromatographie an 250 g Kieselgel (0.063-0.2 mm) mit Toluol/i-Hexan 1:3, 1:2 und 1:1 wurden 58.2 mg (20 %) Monoaddukt



isoliert.

R_f (SiO₂; Toluol/i-Hexan 1:2) = 0.12

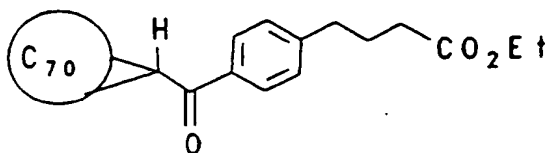
MS(FAB): 958 (M⁺, 70 %), 840 (100 %)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 8.42 (m, 2 H_{ortho}), 7.76 (m, 1 H_{para}), 7.68 (m, 2 H_{meta}), 4.42 (s, 3H).

Beispiel 40

Analog zu Beispiel 34 wurden 200 mg (0.24 mmol) C₇₀ in 200 ml Toluol mit 62.5 g (0.2 mmol) 4-[4-(2-Brom-acetyl)-phenyl]-buttersäure-ethylester und 30.5 mg (0.2 mmol) DBU umgesetzt. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurden 3 Tropfen 1 molare Schwefelsäure zugesetzt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Die Lösung wurde auf 80 ml eingeeengt und an 80 g Kieselgel (0.063-0.2 mm) mit 600 ml Toluol chromatographiert. Es wurden 110 mg (55 % bezogen auf eingesetztes C₇₀) C₇₀ und 34 mg (16 % bezogen auf eingesetztes C₇₀ und 29 % bezogen auf umgesetztes C₇₀)

Monoaddukt



isoliert.

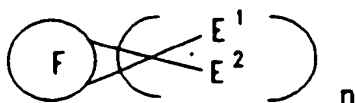
R_f(SiO₂; Toluol) = 0.27

MS(FAB): 1072 (M⁺, 50 %), 840 (100 %).

¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.36 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 4.50 (s, 1H), 4.13 (m, 2H), 2.84 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 2.39 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.04 (quint, J = 7.5 Hz, 2H), 1.26 (t, J = 7.1 Hz, 3H).

PATENTANSPRÜCHE:

1. Fullerenderivate der Formel I



wobei die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

F: ein Fullerenrest der Formel $C_{(20+2m)}$ mit $m = 20, 25, 28, 29$;

E^1, E^2 : gleich oder verschieden $COOH, COOR, CONRR^1, CHO, COR, CN,$

$P(O)(OR)_2$ und SO_2R , wobei R, R^1 einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest (C_1 bis C_{20}) darstellen, in dem bis zu jede dritte CH_2 -Einheit durch O oder NR^4 ersetzt sein kann, mit $R^4 = (C_1-C_{20})$ -Alkyl oder Benzyl, oder einen Benzylrest oder Phenylrest bedeuten, die gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten R, OH, OR, COOR, OCOR, $SO_3H, SO_2Cl, F, Cl, Br, NO_2$ und CN substituiert sein können,

oder gleich $\begin{array}{c} COO \\ \diagdown \\ CRR^1 \\ \diagup \\ COO \end{array},$

oder verschieden voneinander COR, R, oder H,

oder verschieden voneinander COR/R oder F/Cl/Br, wobei R die obengenannte Bedeutung hat,

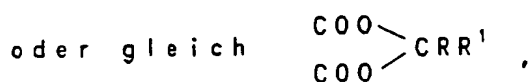
oder verschieden voneinander NO_2, R^3 oder H, wobei R^3 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierten aliphatischen Rest (C_1 bis C_{20}) darstellt;

n: eine natürliche Zahl von 1 bis $10+m$ mit $m = 20, 25, 28, 29$.

2. Fullerenderivat der Formel I nach Anspruch 1, wobei die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben:

F: ein Fullerenrest der Formel $C_{(20+2m)}$ mit $m = 20, 25, 28, 29$,

E^1, E^2 : gleich oder verschieden $CCOR, COR, P(O)(OR)_2, COOH, CN$, wobei R einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest (C_1 bis C_{20}) darstellt, in dem bis zu jede dritte CH_2 -Einheit durch O oder NR^4 ersetzt sein kann, mit $R^4 = (C_1-C_{20})$ -Alkyl oder Benzyl, oder einen Benzylrest oder Phenylrest bedeutet, die gegebenenfalls durch 1 bis 3 Substituenten R, OH, OR, COOR, OCOR, $SO_3H, SO_2Cl, F, Cl, Br, NO_2$ und CN substituiert sein können,



oder verschieden voneinander COR, R oder H,

oder verschieden voneinander COR/R oder F/Cl/Br,

n: eine natürliche Zahl von 1-12.

3. Fullerenderivate der Formel I nach Anspruch 1, wobei die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben:

F : C_{60}, C_{70}

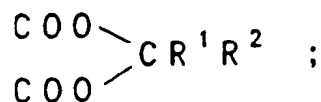
E^1 / E^2 : CO_2R^1 / CO_2R^2 ;

CO_2R^1 / COR^2 ;

CO_2R^1 / CN ;

$COAr / R^1$ oder H;

$COAr / R^1$ oder Cl;



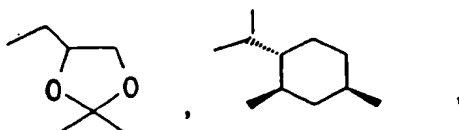
COR^1 / COR^2 ;

$P(O)(OR^1)_2 / P(O)(OR^2)_2$;

$COOH / COOH$;

wobei R^1 und R^2 , gleich oder verschieden, einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder

verschieden substituierten Alkylrest (C_1 bis C_{20}) darstellen, in dem bis zu jede dritte CH_2 -Einheit durch O oder NR^4 ersetzt sein kann, mit $R^4 = (C_1-C_{20})$ -Alkyl oder Benzyl, oder einen Benzylrest oder Phenylrest bedeutet, die gegebenenfalls durch 1 bis 3 Substituenten OH, OMe, CO_2R^1 , $OOCR^1$, SO_3H , SO_2Cl , F, Cl, Br, NO_2 und CN substituiert sein können, und Ar einen Phenylrest darstellt, der ebenfalls durch 1 bis 3 Substituenten OH, OMe, Me, CO_2R^1 , $OCOR^1$, SO_3H , SO_2Cl , F, Cl, Br, NO_2 und CN substituiert sein kann oder durch einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder zweifach gleich oder verschieden durch $COOR^5$, $CONHR^5$, $CONR^5_2$, $CONH_2$, $CONR^6$, $COOH$, OH oder $OCOR^5$, $COOAr$, $COOCH_2Ar$ substituierten aliphatischen Rest (C_1-C_{20}), vorzugsweise C_1-C_{10} , substituiert sein kann mit $R^5 =$



C_1-C_6 -Alkyl, Hydroxy- (C_1-C_6) -Alkyl, Carboxy (C_1-C_6) -alkyl oder (C_1-C_3) -Alkylcarboxyl (C_1-C_6) -alkyl;

$R^6 = C_{11}-C_{17}$ -Alkylen, in dem bis zu jede 3. CH_2 -Einheit durch O ersetzt sein kann, das gemeinsam mit dem Amidstickstoff einen $C_{12}-C_{18}$ Ring bildet,

und Ar wie oben definiert;

n : eine natürliche Zahl von 1-6 bedeutet.

4. Fullerenderivat der Formel I nach Anspruch 1, wobei die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben:

F : C_{60} , C_{70}
 E^1 / E^2 : $CO_2Alkyl^1 / CO_2Alkyl^1$;
 $CO_2Alkyl^1 / COAlkyl^2$;
 $COAr / Ar$;

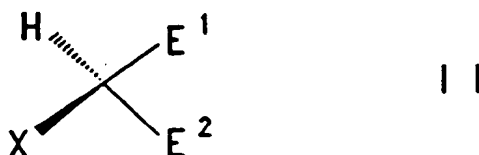
COAr / Alkyl¹ ;

COAr / H

wobei Alkyl¹, Alkyl² einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen darstellt, in dem bis zu jede dritte CH₂-Einheit durch O ersetzt sein kann, und Ar eine Phenylgruppe bedeutet, die durch einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder zweifach gleich oder verschieden durch COOR⁵, CONHR⁵, CONR⁵₂, CONR⁶, COOH, OH oder OCOR⁵ substituierten aliphatischen Rest (C₁-C₆) substituiert sein kann, worin R⁵ und R⁶ die obengenannte Bedeutung haben,

n : 1 oder 2.

5. Verfahren zur Herstellung von Fullerenderivaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fulleren der allgemeinen Formel C_(20+2m) (m = natürliche Zahl) in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, mit einer, CH-aciden Komponente der Formel II



in der die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben

F einen Fullerenrest der Formel C_(20+2m) mit m = 20, 25, 28, 29,

E¹ und E² gleich oder verschieden COOH, COOR, CONRR¹, CHO, COR, CN,

P(O)(OR)₂ oder SO₂R, wobei R, R¹ einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest (C₁ bis C₂₀) darstellt, in dem bis zu jede dritte CH₂-Einheit durch O oder NR⁴ ersetzt sein kann, mit R⁴ = (C₁-C₂₀)-Alkyl oder Benzyl, oder einen Benzylrest oder Phenylrest bedeutet, gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten R, OH, OR, COOR, OCOR, SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und CN substituiert sein können,

oder gleich $\begin{array}{l} \text{COO} \diagup \\ \text{COO} \diagdown \end{array} \text{CRR}^1$,

oder verschieden voneinander COR, R oder H,

oder verschieden voneinander COR/R oder F/Cl/Br,

oder verschieden voneinander NO₂, R³ oder H, wobei R³ ein

gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituierter aliphatischer Rest (C₁ bis C₂₀) sein kann,

X -Cl, -Br, -I, -OSO₂Ar, OSO₂CF₃, OSO₂C₄F₉

und Alkalimetallhydriden, Alkalimetallhydroxiden, Alkoholaten, Amiden, Aminen oder Guanidinen in einem Temperaturbereich von -78°C bis 180°C umgesetzt wird.

6. Verwendung von Fullerenderivaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 in optoelektronischen Bauelementen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PC1/EP 94/01079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07C69/616 C07F9/40 C07D319/06 C07C57/26 C07C69/738
C07C49/792 C07C205/57 C07D317/24 C07D273/01 C07C205/43
C07C49/83 C07C59/86 C07C69/007 C07C235/78 C07C275/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CHEMISCHE BERICHTE vol. 126 , 3 May 1993 , WEINHEIM DE pages 1957 - 1959 BINGEL C 'CYCLOPROPANIERUNG VON FULLERENEN' -----	1-5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 1994

Date of mailing of the international search report

27. 06. 94

Name and mailing address of the ISA:

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 94/01079

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5	C07C69/616	C07F9/40	C07D319/06	C07C57/26	C07C69/738
	C07C49/792	C07C205/57	C07D317/24	C07D273/01	C07C205/43
	C07C49/83	C07C59/86	C07C69/007	C07C235/78	C07C275/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C07C C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	CHEMISCHE BERICHTE Bd. 126 , 3. Mai 1993 , WEINHEIM DE Seiten 1957 - 1959 BINGEL C 'CYCLOPROPANIERUNG VON FULLERENEN' -----	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* "I." Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27. 06. 94

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J